

10  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

*Бугайченко*

**БУГАЙЧЕНКО Александра Сергеевна**

**РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-  
СЛОЙНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО И  
ХРОМАТОМЕМБРАННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ АНАЛИЗЕ ВОЗДУХА**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат

27 ЯНВ 2011

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Санкт-Петербург-2010

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета  
Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Родинков Олег Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Зенкевич Игорь Георгиевич  
кандидат химических наук, ст. науч. сотр  
Крылов Анатолий Иванович

Ведущая организация: Химический факультет Московского  
государственного университета им. М. В.  
Ломоносова

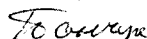
Защита состоится 27 января 2011 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д. 212.232.37 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая физическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им А.М. Горького Санкт-Петербургского университета.

Автореферат разослан «\_\_» декабря 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета:

кандидат химических наук



В. В. Панчук

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Определение большинства органических веществ в атмосферном воздухе на уровне предельно допустимых и фоновых концентраций включает стадию концентрирования, которая, как правило, совмещается со стадией пробоотбора. К наиболее распространенным и эффективным методом концентрирования при анализе воздуха относится динамическая сорбция. Однако существенным недостатком концентрирования на традиционных объемно-пористых адсорбентах является относительно невысокая скорость массообмена, которая ограничивает максимально допустимую скорость пропускания анализируемого воздуха через сорбционную колонку и становится причиной большой продолжительности стадии сорбционного концентрирования. В отличие от жидких сред, где для повышения эффективности динамической сорбции могут использоваться мелкодисперсные сорбенты и насосы высокого давления, при анализе воздуха подобная возможность отсутствует, поскольку создаваемые с помощью современных электроасpirаторов перепады давления воздуха через сорбционные колонки не превышают 0,3 атм.

Одним из возможных путей повышения эффективности массообмена сорбционных процессов является применение поверхностно-слоистых сорбентов (ПСС), в которых мелкодисперсный сорбционно-активный материал (САМ), находится в порах относительно крупнодисперсного носителя. Подобное сочетание представляет несомненный интерес и для хроматомембранных массообменных процессов, при осуществлении которых ранее использовались носители-матрицы, не модифицированные САМ. Несмотря на многолетнюю историю развития ПСС и доказательство их более высокой эффективности для концентрирования летучих органических веществ (ЛОВ) из водных растворов, для концентрирования из воздуха они до выполнения настоящей работы не применялись. Актуальность темы подтверждается поддержкой со стороны Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-03-00124а).

**Цель работы** – разработка композиционных поверхностно-слоистых сорбентов для экспрессного сорбционного и хроматомембранного концентрирования летучих органических веществ при анализе воздуха.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи:

- выбрать оптимальные носители и САМ и разработать на их основе методики получения ПСС с различной полярностью и модифицированных хроматомембранных матриц;

- установить закономерности удерживания ЛОВ и сопоставить эффективности их концентрирования на разработанных сорбентах и матрицах по сравнению с традиционными аналогами;
- разработать экспрессные схемы определения ЛОВ в воздухе с использованием разработанных сорбентов и хроматомембранных матриц и оценить их аналитические возможности.

**Научная новизна.** Обоснован выбор носителей и САМ для получения неполярных и полярных ПСС. Сопоставлены способы получения, исследованы сорбционные свойства и оценены аналитические возможности неполярных ПСС на основе носителя из пористого политетрафторэтилена (ПТФЭ) и активного угля. Установлено, что эти сорбенты по эффективности динамической сорбции из газовых сред значительно превосходят свои объемно-пористые аналоги того же гранулометрического состава. Доказана возможность экспрессного концентрирования и селективного выделения полярных низкомолекулярных органических веществ на полярных ПСС, состоящих из минерального носителя и солей переходных металлов. Разработана физико-химическая модель и доказаны преимущества хроматомембранной жидкостной абсорбции ЛОВ из потока воздуха с использованием хроматомембранных матриц из ПТФЭ, модифицированных активным углем.

**Практическая значимость.** Установлено, что параметры удерживания аналитов и эффективность массообмена определяются содержанием САМ и не зависят от способа получения ПСС. Предложен суспензионный метод получения неполярных ПСС, позволяющий наносить до 50 % САМ от массы носителя. Разработаны экспрессные схемы определения низкомолекулярных органических веществ (низшие спирты, кетоны и сложные эфиры) на уровне ПДК в воздухе с ненормируемым влагосодержанием с концентрированием на разработанных неполярных и полярных ПСС с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом. Установлено, что применение композиционных хроматомембранных матриц, содержащих сорбционно-активный по отношению к выделяемым аналитам материал, позволяет значительно увеличить их параметры удерживания по сравнению с немодифицированными матрицами. Разработана экспрессная фотометрическая методика определения ацетона в воздухе на уровне ПДК, основанная на хроматомембранной жидкостной абсорбции в матрице, модифицированной активным углем.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлены на III Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург,

2008), II Международном симпозиуме «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008), Международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века» (Санкт-Петербург, 2009), VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика- 2009» (Йошкар-Ола, 2009), Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии» (Самара, 2009), Съезде аналитиков России (Москва, 2010).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 4 статьи и тезисы 6 докладов на конференциях.

**Вклад автора** в работы, выполненные в соавторстве, состоял в проведении экспериментальных исследований, подтверждении адекватности физико-химических моделей и интерпретации полученных результатов.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 137 стр. машинописного текста, состоит из введения, 6 глав, выводов, списка цитируемой литературы (154 наименования), содержит 44 рисунка и 19 таблиц.

**На защиту выносятся.**

1. Обоснование выбора материалов и методики получения композиционных поверхностно-слоистых сорбентов различной полярности и хромато-мембранных матриц, модифицированных САМ.

2. Закономерности удерживания ЛОВ из потока воздуха на разработанных ПСС и доказательства их более высокой эффективности по сравнению объемно-пористыми аналогами того же гранулометрического состава.

3. Физико-химическая модель хроматомембранной жидкостной хемосорбции на композиционных матрицах, модифицированных сорбционно-активным по отношению к выделяемым анализам материалом.

4. Схемы экспрессного газохроматографического и фотометрического определения ЛОВ в воздухе, основанные на их сорбционном и хроматомембранном концентрировании с использованием разработанных ПСС и композиционных матриц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОИСТЫХ СОРБЕНТОВ И ХРОМАТОМЕМБРАННЫХ МАТРИЦ

**Обоснование выбора материалов для получения сорбентов и матриц.** Важнейшей характеристикой носителей и САМ при молекулярной адсорбции является полярность. При этом неполярные сорбирующие фазы наносят на неполярные носители, а полярные фазы - на полярные носители. Универсаль-

ным носителем для неполярных САМ является пористый ПТФЭ, который наряду с минимальной полярностью обладает достаточно высокой адгезионной способностью, что позволяет наносить на него практически любые неполярные адсорбенты. Кроме того, из пористого ПТФЭ могут быть получены не только ПСС, но и хроматомембранные матрицы с подходящими размерами микро- и макропор.

К наиболее эффективным и практически универсальным САМ принадлежат активные угли, среди которых наибольшей гидрофобностью и наименьшей каталитической активностью обладает активный уголь марки БАУ, синтезируемый из древесного сырья. В отличие от полярных микропористых адсорбентов активные угли имеют относительно небольшое адсорбционное сродство к водяному пару и могут быть использованы для выделения органических веществ из влажного воздуха. Однако все известные сорбенты, включая активные угли, довольно слабо удерживают низкомолекулярные высокополярные органические соединения, прежде всего, метанол, и для концентрирования этих веществ более перспективными САМ нам представляются неорганические соли, обладающие высокой сорбционной емкостью по отношению к полярным органическим соединениям из парогазовой фазы. Подобные полярные САМ наносились на полярные диатомитовые носители.

**Методики получения композиционных сорбентов и матриц.** Получение ПСС на основе ПТФЭ проводили в две стадии. На первой стадии по разработанной ранее методике получали гранулированный пористый носитель. Для этого полимеризационный порошок-сырец ПТФЭ марки Ф-4ПН-20 спекали при 380 °С в течение 1 ч, полученную массу размалывали и полученный пористый ПТФЭ фракционировали с помощью сит. На второй стадии навески определенного гранулометрического состава ПТФЭ и САМ либо смешивали между собой до получения однородной массы (механический способ), либо навеску ПТФЭ добавляли мелкими порциями к навеске САМ в виде суспензии в этаноле при постоянном перемешивании с последующим выпариванием этанола до постоянной массы сорбента (суспензионный способ). По окончании этих операций сорбент просеивали на сите с целью освобождения от частиц САМ, которые не удержались на поверхности носителя, и взвешивали для определения массы нанесенного САМ.

Для получения композиционных хроматомембранных матриц приготовленные ПСС с определенным содержанием САМ засыпали в форму из диоксида алюминия и спекали при 380 °С в течение 2 часов. Полярные ПСС с неорганическими солями в качестве САМ получали путем пропитки диатомитовых но-

сителей водными растворами с определенной концентрацией неорганических солей. Полученные сорбенты высушивали при 250 °С до постоянной массы.

#### Методики оценки аналитических возможностей сорбентов и матриц.

Для оценки аналитических возможностей полученных сорбентов и матриц через заполненные ими колонки или хроматомембранные ячейки с заданным расходом пропускали модельные газовые смеси с постоянной концентрацией тестовых веществ. Отбирали равные объемы газовой фазы на выходе из колонки или ячейки и определяли в них концентрации тестовых веществ. Строили выходные кривые удерживания тестовых веществ в виде зависимостей  $c/c_0$  от  $V$ , где  $c$  и  $c_0$  – концентрация тестового вещества в газовой фазе на выходе из колонки или ячейки и на входе в нее, соответственно;  $V$  – объем пробы, пропущенной через колонку или ячейку. Из полученных зависимостей для каждого тестового вещества определяли объем до проскока ( $V_B$ ) и объем удерживания ( $V_R$ ). За величину  $V_B$  принимали объем пробы, пропущенной через колонку или ячейку, который соответствует 95 %-ому извлечению аналита из пробы. За величину  $V_R$  принимали объем пропущенной через колонку или ячейку пробы, для которого выполняется условие:  $c/c_0 = 0,5$ . В качестве показателя эффективности массообмена принимали величину высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), которую рассчитывали, исходя из длины колонки и числа тарелок  $N$ , найденного по формуле, предложенной ранее для фронтального варианта хроматографии:

$$N = V_R^2 / (V_R - V_{0,16})^2,$$

где  $V_R$  – объем удерживания;  $V_{0,16}$  – объем пропущенной через колонку или матрицу пробы, для которого выполняется условие  $c/c_0 = 0,16$ .

Модельные газовые смеси с постоянной концентрацией тестовых веществ получали путем пропускания потока газа-носителя через водные растворы с известной концентрацией тестовых веществ. В выбранном диапазоне объемных скоростей газовой фазы (100 – 800) мл/мин обеспечивалось равновесное распределение тестовых веществ между фазами. Концентрацию веществ в модельных газовых смесях  $C_G$  рассчитывали по формуле:

$$C_G = C_L / K_{LG},$$

где  $C_L$  – концентрация тестового вещества в водном растворе,  $K_{LG}$  – его коэффициент распределения между водной и газовой фазами. Определение тестовых веществ на выходе из исследуемых сорбционных колонок и хроматомембранных ячеек проводили с помощью газового хроматографа «Цвет 500М»,

снабженного пламенно-ионизационным детектором и обогреваемым краном-дозатором.

## 2. НЕПОЛЯРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПТФЭ НОСИТЕЛЯ И АКТИВНОГО УГЛЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОЗДУХА

Выбор способа получения неполярных ПСС. Как показали результаты проведенных исследований (табл. 1), параметры удерживания сорбатов и эффективность массообмена на ПСС практически не зависят от способа их получения.

Таблица 1. Удельные объемы удерживания сорбатов ( $V_R$ ) из потока воздуха (250 мл/мин) и значения ВЭТТ на неполярных ПСС (10 % угля БАУ на ПТФЭ, размер частиц 0,45 – 0,9 мм), полученных различными способами.

Сорбат	Способ получения	$V_R$ , л/г	ВЭТТ, мм
Ацетон	Механический	$9,5 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,3$
	Суспензионный	$11,0 \pm 0,8$	$2,8 \pm 0,3$
Этанол	Механический	$7,8 \pm 0,6$	$2,5 \pm 0,2$
	Суспензионный	$7,5 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,2$

Установлено, что суспензионный способ позволяет получать ПСС с многократно более высоким содержанием САМ, чем механический. Так, в случае суспензионного способа максимальное содержание активного угля БАУ может достигать 50 % от массы ПТФЭ носителя, в то время как для механического способа массовая доля угля не превышает 10 %. Подобное различие может быть объяснено действием капиллярных сил, которые втягивают органический растворитель с находящимися в нем микрочастицами угля в поры ПТФЭ. Поэтому, несмотря на более высокую трудоемкость, предпочтение следует отдать суспензионному способу получения ПСС, который и использовался нами в дальнейшем.

Влияние содержания САМ в ПСС на параметры удерживания и проницаемость сорбционной колонки. Как показали результаты проведенных исследований, параметры удерживания сорбатов возрастают прямо пропорционально содержанию угля в ПСС (рис. 1). Однако, при увеличении содержания угля постепенно уменьшается проницаемость сорбционного слоя, и вследствие этого уменьшается расход анализируемого воздуха при одном и том же перепаде давления воздуха через сорбционную колонку. На рис. 2 приведены зависимости расходов воздуха от перепада давления через сорбционные колонки, заполненные ПСС с различным содержанием угля. Применение ПСС с



содержанием угля более 40 % от массы носителя становится нерациональным, поскольку при этом для максимального перепада давления 0,3 атм, достигаемого с помощью серийно выпускаемых электроаспираторов, не обеспечивается достаточно высокий расход воздуха через сорбционную колонку.

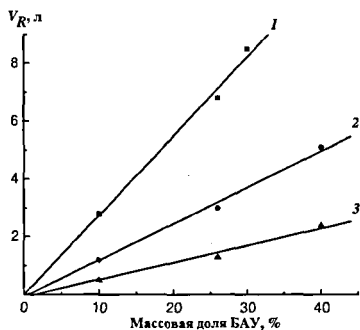


Рис. 1. Зависимость объемов удерживания ( $V_R$ ) различных веществ из потока воздуха на ПСС с различным содержанием угля БАУ. Колонка (4x0,3) см. 1 – метилацетат; 2 – ацетон; 3 – метанол.

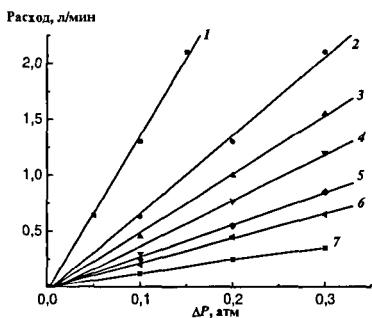


Рис. 2. Зависимость расхода воздуха от перепада давления через сорбционную колонку (4x0,3) см, заполненную различными сорбентами с размерами частиц 0,5 – 1,0 мм. 1 – уголь БАУ; 2 – пористый ПТФЭ; 3 – 7 – ПСС с различным содержанием БАУ: 3 – 11 %; 4 – 19 %; 5 – 30 %; 6 – 41 %; 7 – 49 %.

Закономерности удерживания паров органических веществ на ПСС. Благодаря более высокой эффективности массообмена ПСС с массовой долей угля более 20 % позволяют при прочих равных условиях количественно извлекать аналиты из больших объемов анализируемого воздуха, чем объемно-пористый активный уголь БАУ того же объема и гранулометрического состава. На рис. 3 приведены выходные кривые удерживания паров органических веществ на одних и тех же колонках, заполненных углем БАУ и ПСС с его различным содержанием.

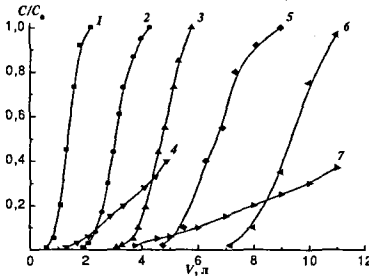


Рис. 3. Выходные кривые удерживания паров ацетона (1 – 4) и метил-ацетата (5 – 7) из потока воздуха (500 мл/мин) в колонке 4 см x 0,3 см с углем БАУ (4,7) и ПСС с различным содержанием БАУ: 1 – 11 %; 2 и 5 – 25 %; 3 и 6 – 35 %.

Преимущества ПСС по сравнению с объемно-пористыми сорбентами проявляются тем сильнее, чем больше вклад замедленности массопередачи в размытие зоны выделяемых аналитов. Как следует из диффузионно-кинетической теории хроматографии, вклад этого фактора возрастает при уменьшении коэффициентов диффузии сорбата, то есть с увеличением его молярной массы, а также при увеличении расхода подвижной фазы через сорбционную колонку и увеличении размеров частиц используемого сорбента. Как следует из данных, представленных на рис. 4, где сопоставлены зависимости ВЭТТ от расхода подвижной фазы через колонки, заполненные сорбентами с различными размерами частиц, изменение перечисленных выше факторов действительно приводит к увеличению положительного эффекта от применения ПСС.

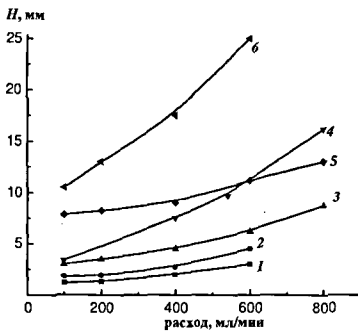


Рис. 4. Зависимость ВЭТТ ( $H$ ) для этанола от расхода воздуха для различных сорбентов. Колонка (3x0,3) см. 1,3,5 – ПСС с содержанием БАУ 35 %; 2,4,6 – уголь БАУ; размеры частиц сорбентов: 1,2 – 0,25 – 0,5 мм; 3,4 – 0,5 – 1,0 мм; 5, 6 – 1 – 2 мм.

В отличие от объемно-пористого угля в случае ПСС на его основе значения ВЭТТ и объемы до проскока  $V_p$  выделяемых веществ (табл. 2) относительно слабо зависят от линейной скорости потока подвижной фазы через

сорбционную колонку. Это создает благоприятные предпосылки для разработки на основе ПСС экспрессных методик определения ЛОВ в воздухе с сорбционным концентрированием.

Таблица 2. Влияние расхода газовой фазы через сорбционную колонку (5 см x 0,3 см) на объемы до проскока выделяемых веществ  $V_B$ .

Сорбент	$V_B$ , мл			
	Ацетон		Этанол	
	250 мл/мин	750 мл/мин	250 мл/мин	750 мл/мин
Активн. уголь БАУ 0,45-0,9 мм	2600 ± 200	1400 ± 100	2100 ± 100	800 ± 50
40 % угля на ПТФЭ 0,45-0,9 мм	3800 ± 300	2800 ± 200	2900 ± 200	1700 ± 100

**Газохроматографическое определение паров органических веществ в воздухе с концентрированием на неполярных ПСС.** Как показали результаты проведенных исследований, количественная (более 95 %) термодесорбция с поверхности активного угля БАУ в поток газа-носителя происходит при (280 – 300) °С для термостабильных органических веществ с температурой кипения до 100 °С. Об удовлетворительной полноте десорбции свидетельствуют пренебрежительно малые пики аналитов на хроматограмме при повторной термодесорбции. За счет меньшего содержания угля, объем газаносителя, необходимый для количественной десорбции сконцентрированных веществ из ПСС, в 1,5 – 2 раза меньше, чем для чистого угля. Это обстоятельство дополнительно увеличивает коэффициент концентрирования.

Как показали результаты проведенных исследований, при высоких расходах пробы через сорбционную колонку, необходимых для экспрессного концентрирования аналитов, когда основным фактором, лимитирующим объемы до проскока аналитов, становится скорость массопередачи, коэффициенты концентрирования в случае ПСС в несколько раз больше, чем на чистом угле БАУ. Характеристики методик газохроматографического определения паров органических веществ с сорбционным концентрированием на разработанном сорбенте и пламенно-ионизационном детектировании приведены в табл. 3.

Таблица 3. Характеристики методик определения паров органических веществ в воздухе с сорбционным концентрированием и пламенно-ионизационным детектированием. Сорбент - 35 % угля БАУ на ПТФЭ, колонка 5 см x 0,3 см.  $t$  – время концентрирования;  $V_{пр}$  – объем пробы;  $C_{мин}$  – предел обнаружения;  $\delta$  – относительная погрешность анализа ( $P = 0,95$ ;  $n = 4$ ) при  $C = 5C_{мин}$ .

Определяемый компонент	$V_{пр}$ , л	$t$ , мин	$C_{мин}$ , мкг/м <sup>3</sup>	$\delta$ , %
Метанол	0,5	2	10	12
Этанол	1	3,0	3	11
Пропанол	2,0	4,0	2	15
Ацетон	2,0	4,0	2	11
Метилэтилкетон	2,0	4,0	3	12
Метилацетат	3,0	6,0	1	15
Этиацетат	3,0	6,0	2	15
Метилакрилат	3,0	6,0	1	20
Метилметакрилат	3,0	6,0	2	20

### 3. ПОЛЯРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-СЛОЙНЫЕ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТОВЫХ НОСИТЕЛЕЙ И СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОЗДУХА

Традиционные полярные адсорбенты, например, силикагели, в значительной степени удерживают не только полярные, но и неполярные вещества, в частности, углеводороды, что существенно затрудняет идентификацию аналитов при анализе сложных смесей. Как показали результаты проведенных исследований, многие предварительно обезвоженные соли переходных металлов, способные к образованию кристаллогидратов, обратимо удерживают низшие спирты и другие высокополярные органические соединения. Наиболее вероятным механизмом удерживания в этом случае является ион-дипольное взаимодействие. При сравнении ряда солей (табл. 4) установлено, что максимальной адсорбционной емкостью к низкомолекулярным спиртам обладает  $CoCl_2$ .

Таблица 4. Удельные объемы удерживания ( $V_R$ ) спиртов из воздуха, насыщенного водяным паром, солями переходных металлов. 20 °С. Концентрации спиртов – 0,1 мг/л.

Соль	$V_R$ , л/г	
	Метанол	Этанол
CoSO <sub>4</sub>	0,31	0,65
NiSO <sub>4</sub>	1,6	2,0
CuCl <sub>2</sub>	1,8	2,7
CuSO <sub>4</sub>	2,3	3,9
CoCl <sub>2</sub>	14,0	17,0

Для увеличения доступной поверхности сорбента хлорид кобальта наносили на макропористый носитель целит 545. Подобный композиционный сорбент по эффективности извлечения низкомолекулярных спиртов значительно превосходит полимерные адсорбенты, а метанол удерживает значительно сильнее, чем активный уголь БАУ (табл. 5). При этом, в отличие от углеродных и полимерных сорбентов, сорбент на основе хлорида кобальта имеет очень низкое сродство к неполярным и малополярным органическим соединениям.

Таблица 5. Удельные объемы удерживания ЛОВ из влажного воздуха при 20 °С. Концентрации ЛОВ – 0,1 мг/л.

Сорбент	$V_R$ , л/г			
	Метанол	Этанол	Хлороформ	Бензол
CoCl <sub>2</sub> (40 %) на целите 545	7,5	9,0	0,14	0,57
Уголь БАУ	1,7	8,2	37	96
Полисорб -10	0,15	0,41	2,3	4,4
Поропак Q	0,13	0,35	2,0	5,4

Сорбционное концентрирование на ПСС на основе хлорида кобальта легло в основу схемы газохроматографического определения низших спиртов в воздухе с ненормируемым влагосодержанием. Удержанные в колонке аналиты десорбировали при 220 °С потоком газа-носителя и направляли в газовый хроматограф Цвет 500 с насадочной колонкой, заполненной полимерным адсорбентом хромосорб-101. Пределы обнаружения для всех компонентов на несколько порядков ниже их ПДК в воздухе населенных мест (табл.6).

Таблица 6. Характеристики методики газохроматографического определения спиртов с адсорбционным концентрированием на ПСС на основе  $\text{CoCl}_2$  (40 %).

Определяемый компонент	ПДК в воздухе, мкг/м <sup>3</sup> населенных мест	$C_{\text{min}}$ , мкг/м <sup>3</sup>	$\delta, \%$ ( $n = 4, P = 0,95$ )
$\text{CH}_3\text{OH}$	500	3	16
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	5000	4	14
$\text{H-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	300	5	12

#### 4. КОМПОЗИЦИОННЫЕ УГОЛЬНО-ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ХРОМАТОМЕМБРАННОЙ ЖИДКОСТНОЙ АБСОРБЦИИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОЗДУХА

При выделении из газовых сред реакционноспособных соединений наиболее предпочтительной является жидкостная хемсорбция аналитов с образованием их нелетучих производных в растворе при взаимодействии с реагентом. Наиболее эффективным способом осуществления массообменных процессов в системе жидкость – газ является хроматомембранный, реализуемый в бипористой матрице из ПТФЭ. Макропоры, в качестве которых выступают зазоры между гранулами ПТФЭ, заполняются абсорбирующим раствором. Гранулы содержат открытые микропоры, по которым перемещается анализируемый воздух, который подается в матрицу и выводится из нее через микропористые мембраны. После пропускания определенного объема анализируемого воздуха жидкий абсорбент с выделенными аналитами вытесняется их хроматомембранной ячейки (ХМЯ) новой порцией абсорбирующего раствора и анализируется.

В рамках тарелочной теории хроматографии нами получено уравнение, связывающее концентрации выделяемого из потока анализируемого газа аналита на входе ( $c_0$ ) и выходе ( $c$ ) из композиционной хроматомембранной матрицы, модифицированной САМ:

$$c = c_0 \frac{1 - \exp[-(nV/A)(R/n+1)] \sum_{s=0}^{n-1} [(nV/A)(R/n+1)]^s / s!}{(R/n+1)^n} \quad (1)$$

$$A = V_G + V_L K_{LG} + V_S K_{SG}$$

$$R = V_L k K_{LG} / W$$

где  $n$  – число эквивалентных теоретических тарелок,  $V$  – объем анализируемого газа, пропущенного через матрицу;  $V_G, V_L$  и  $V_S$  – объемы газовой и жидкой фаз и объем САМ (адсорбента), соответственно;  $K_{LG}$  и  $K_{SG}$  – коэффициенты распределения аналита между жидкой и газовой и адсорбентом и газовой фазами, соответственно;  $k$  – формальная константа скорости реакции сорбата с реагентом.

Как следует из уравнения (1), введение в хроматомембранную матрицу САМ при прочих равных условиях приводит к уменьшению концентрации аналита на выходе из нее, то есть применение композиционных матриц позволяет увеличить объемы до проскока аналитов по сравнению с немодифицированными матрицами. На рис. 6 сопоставлены выходные кривые удерживания ацетона и метилэтилкетона из потока воздуха композиционной матрицей, содержащей 5 % угля, и матрицей из чистого ПТФЭ, заполненных 0,1 М водным раствором бисульфита натрия (1,5 мл). При взаимодействии кетонов с бисульфит-ионом в водном растворе образуются нелетучие производные бисульфит-кетоны.

Как видно из рис. 6, введение в матрицу адсорбента действительно приводит к значительному увеличению объемов до проскока сорбатов. Причем это увеличение для метилэтилкетона в несколько раз больше, чем для слабее адсорбируемого ацетона. В случае немодифицированной матрицы метилэтилкетон, у которого  $K_{LG}$  меньше, чем у ацетона, удерживается слабее последнего. Увеличение содержания САМ в композиционной матрице приводит к пропорциональному увеличению параметров удерживания сорбатов. Однако его максимальное содержание, при котором еще возможно формирование матрицы, необходимой для осуществления хроматомембранного массообменного процесса, зависит от пористости ПТФЭ носителя и не превышает 5-7 % от его массы.

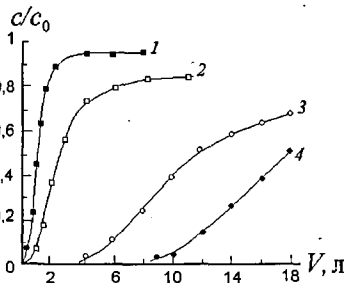


Рис. 6. Выходные кривые удерживания метилэтилкетона (1,4) и ацетона (2,3) из потока воздуха в немодифицированной (1,2) и композиционной (3,4) хроматомембранной матрице (3x1)см. Расход воздуха – 0,50 л/мин.

Применение композиционных матриц оправдано, если объем раствора, необходимый для количественной десорбции аналитов, достаточно мал. На рис. 7 сопоставлены кривые элюирования сорбированного ацетона водным раствором бисульфита натрия из композиционной матрицы и матрицы, не модифицированной активным углем.

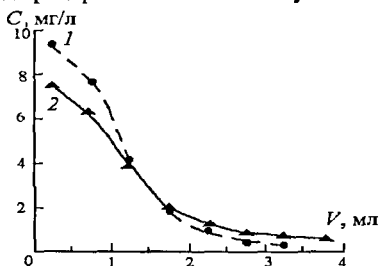


Рис. 7. Кривые элюирования сорбированного ацетона раствором бисульфита натрия из хрома-томембранных ячеек (3 x 1) см с различными матрицами. 1 – чистый ПТФЭ; 2 – 5 % угля БАУ на ПТФЭ.

Из рис. 7 видно, что кривые элюирования для различных матриц отличаются весьма незначительно. Это можно объяснить тем, что реакция между ацетоном и бисульфит-ионом протекает в растворе, находящемся в макропорах матрицы, а активный уголь находится в микропорах и практически не контактирует с раствором, то есть массообмен осуществляется через газовую фазу, объем которой практически не зависит от введения угля.

Хроматомембранная абсорбция на композиционной матрице легла в основу разработанной схемы определения микроконцентраций ацетона в воздухе, основанной на фотометрическом определении продукта взаимодействия ацетона с салициловым альдегидом в щелочной среде. Методика позволяет определять ацетон в атмосферном воздухе, начиная с уровня концентрации  $0,1 \text{ мг/м}^3$  (0,3 ПДК), с относительной погрешностью менее 25 % при продолжительности стадии абсорбционного выделения 10 минут (расход анализируемого воздуха 0,5 л/мин).

## ВЫВОДЫ

1. Выявлены закономерности удерживания паров органических веществ из воздуха на неполярных поверхностно-слоистых сорбентах на основе политетрафторэтиленового носителя и активного угля и доказана их более высокая эффективность по сравнению с активным углем того же гранулометрического состава.

2. Разработана физико-химическая модель процесса хроматомембранной жидкостной хемосорбции паров органических веществ на композиционных угольно-фторопластовых матрицах и обоснованы их преимущества по сравнению с немодифицированными матрицами.



3. Разработаны методики получения композиционных поверхностно-слойных сорбентов различной полярности и хроматомембранных матриц для экспрессного концентрирования паров органических соединений.

4. Предложены композиционные сорбенты на основе солей переходных металлов на диатомитовых носителях для селективного концентрирования высокополярных органических соединений и обоснованы их преимущества по сравнению с известными сорбентами для выделения метанола из воздуха.

5. Разработаны экспрессные схемы газохроматографического определения низкомолекулярных спиртов, кетонов и сложных эфиров в воздухе и фотометрического определения паров ацетона, основанные на концентрировании анализов с использованием разработанных сорбентов и хроматомембранных матриц.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:**

1. Родинков О.В., Бугайченко А.С., Кислова О.Ф. Получение композиционных угольно-фторопластовых сорбентов методом суспензионного насыщения и оценка их аналитических возможностей // Вестник СПбГУ. 2008. Сер. 4. № 4. С. 83–89.

2. Родинков О.В., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. Композиционные сорбенты для сорбционного и хроматомембранного концентрирования и выделения летучих органических веществ из водных и газовых сред // Заводская лаборатория. 2009. Т. 75. №8. С.11–18.

3. Родинков О.В., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. Динамическая хроматомембранная жидкостная хемосорбция микропримесей из газовой фазы в политетрафторэтиленовых матрицах, модифицированных сорбционно-активным материалом // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1568–1571.

4. Родинков О.В., Журавлева Г.А., Бугайченко А.С. Угольно-фторопластовые сорбенты для экспрессного концентрирования паров органических веществ при анализе воздуха // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2010. № 4. С. 109–115.

5. Родинков О.В., Крюков В.В., Бугайченко А. С., Москвин Л.Н. Хроматомембранные генераторы стандартных газовых смесей летучих органических веществ с применением угольно-фторопластовых матриц. III Всероссийская конференция «Аналитические приборы». СПб. 2008. С. 9–10.

6. Родинков О.В., Бугайченко А.С. Определение низших кетонов в воздухе с хроматомембранной жидкостной хемосорбцией на композиционной

угольно-фторопластовой матрице. II Международный симпозиум «Аналитика и аналитики». Воронеж. 2008. Т. 1. С. 234.

7. Родишков О.В., Бугайченко А.С., Кислова О.Ф. Сопоставление аналитических возможностей поверхностно-слоистых угольно-фторопластовых сорбентов, полученных методами суспензионного насыщения и механического перемешивания. Международная конференция по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века». СПб. 2009. С. 210.

8. Родишков О.В., Бугайченко А.С., Москвин Л.Н. Поверхностно-слоистые сорбенты на основе политетрафторэтилена для экспрессного концентрирования летучих экотоксикантов при анализе водных и газовых сред. VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2009». Йошкар-Ола. 2009. С. 183–183.

9. Родишков О.В., Бугайченко А.С., Журавлева Г.А. Газохроматографическое определение низших спиртов в воздухе с концентрированием на поверхностно-слоистых угольно-фторопластовых сорбентах. Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии». Самара. 2009. С. 180.

10. Родишков О.В., Бугайченко А.С., Журавлева Г.А. Газохроматографическое определение паров органических веществ с концентрированием на угольно-фторопластовых сорбентах. Съезд аналитиков России. Москва, 2010. С. 241.

Работы 1, 2, 3 и 4 опубликованы в реферируемых изданиях из списка ВАК. Остальные работы опубликованы в других источниках.

Подписано к печати 20.12.2010.

Формат бумаги 60 × 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,00. Тираж 100 экз. Заказ 5033.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии Химического факультета СПбГУ.

198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26